

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 425 927 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90120073.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C03C 8/02, C03C 8/04,
C03C 8/06, C03C 8/08**

(22) Anmeldetag: **19.10.90**

(30) Priorität: **01.11.89 DE 3936284**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.91 Patentblatt 91/19

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(72) Erfinder: **Podestà, Wolfgang, Dr.**
c/o Email Brügge N.V., Pathoeke Weg
116-118
B-8000 Brügge(BE)

(54) **Emailfritten mit verbesserter Haftung für Stahlblech.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Emailfritten für die Emaillierung von Stahlblech, insbesondere ungebeiztes, nicht vernickeltes Blech, mit herausragender Emailhaftung bis in den Bereich niedriger Einbrenntemperaturen.

EP 0 425 927 A1

EMAILFRITTEN MIT VERBESSERTER HAFTUNG FÜR STAHLBLECH

Die vorliegende Erfindung betrifft Emailfritten für die Emaillierung von Stahlblech, insbesondere ungebeiztes, nicht vernickeltes Blech, mit herausragender Emailhaftung bis in den Bereich niedriger Einbrenntemperaturen.

Grund- und Direktemails haben die primäre Aufgabe, eine gute Haftung zwischen dem metallischen Werkstück und der glasartigen Emailschiicht herzustellen. Darüber hinaus soll die Emaillierung über einen möglichst breiten Temperaturbereich brennbeständig sein, eine glatte, fehlerfreie Oberfläche aufweisen und auch nach wiederholtem Einbrand keine Haftungsminde-
 5 rung erleiden. Dies erreicht man durch Kombination netzwerkbildender Oxide wie SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 mit intermediären Oxiden wie ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 sowie netzwerk wandelnden Oxiden wie Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , BaO und Fluor (letzteres in Form von Fluoriden).

Direktemails enthalten zumeist einen größeren Anteil an TiO_2 bzw. ZrO_2 , um die Emaillierung beständig gegen sauren bzw. alkalischen Angriff zu machen.

Zur Erzielung einer guten Haftung zwischen Email und Stahl sind darüber hinaus bei allen Grund- und Direktemails Zusätze von Haftoxiden wie CoO , NiO , CuO sowie gelegentlich auch Eisenoxid, Antimonoxid bzw. Arsenoxid erforderlich (Email und Emailiertechnik, A. Petzold, H. Pöschmann, Springer Verlag, 1987,
 15 Seiten 58 ff.).

Dies gilt insbesondere für die Emaillierung von ungebeizten, an der Oberfläche nur wenig aufgerauten Blechen, bei denen die Verzahnung bzw. die Reaktion mit dem Email nur schwierig zustande kommt. Gerade diesem Verfahren kommt aber heute eine große Bedeutung zu, da es aus Gründen der Ökologie und der Wirtschaftlichkeit immer mehr in den Vordergrund rückt.

Um die Emailhaftung auch auf nur entfetteten, beim Pulverauftrag teilweise sogar völlig unvorbehandelten Blechen optimal zu entwickeln, werden in der Praxis zwei verschiedene Wege beschritten:

1. Entwicklung alkalireicher reaktiver Emailfritten, die bereits nach kurzer Einbrennzeit das Blech benetzen und die im Email enthaltenen Haftoxide optimal zur Wirkung bringen (W. Podesta, Mitt. VDEfa 37 (1989), 117).

2. Emails mit erhöhtem Gehalt an Haftoxiden, vornehmlich CoO und NiO (D. Ritchie, Mitt. VDEfa 24 (1976), 35).

Beide Wege zeigen allerdings in der Praxis gravierende Nachteile: so ist das erstgenannte Verfahren nur für die chemisch weniger beständigen Grundemails geeignet, das zweite dagegen ist vor allem sehr kostenintensiv (NiO und CoO sind die teuersten Bestandteile von Grund- und Direktemails).

So hat man in der Vergangenheit immer wieder nach Wegen gesucht, Emails ohne Haftoxide mit akzeptabler Haftung zu emailieren (vergl. A. Dietzel: Emaillierung, Springer-Verlag, S. 119 ff). Diese Verfahren sind jedoch aufgrund der geringen Toleranzen in der Verarbeitung (Einhaltung sehr spezieller Brennbedingungen etc.) heute ohne jede praktische Bedeutung.

Auch mit Eisenoxidzusätzen erschmolzene Emails lassen sich nur unter sehr drastischen Bedingungen so emailieren, daß eine akzeptable Haftung resultiert. Zudem führen größere Zusätze an Eisenoxid zu einer deutlichen Herabsetzung der chemischen Beständigkeit der resultierenden Emaillierung.

Antimon- und Arsen trioxid erlauben ebenfalls eine gute Emailhaftung, der Einsatz ist aber auf Grund ökologischer Überlegungen bzw. strenger gesetzlicher Auflagen heute in großem Umfang nicht mehr zu verantworten.

Von den verbleibenden Haftoxiden CoO , NiO bzw. CuO werden vorzugsweise CoO und NiO verwendet und zwar sowohl einzeln als auch als Kombination. Die Wirkung dieser Haftoxide beruht in erster Linie auf einer Beschleunigung der Haftreaktion, vorzugsweise durch Erhöhung der galvanischen Korrosion des Stahls beim Email einbrand sowie der Bildung haftungsfördernder FeCo - bzw. FeNi -Mischkristallite an der Phasengrenze (vergl. E. Millon, Dissertation, Lyon, 1988). Zudem fördern CoO und NiO die Benetzung der
 45 Blechoberfläche mit Email.

CuO ist - ebenso wie NiO - als alleiniges Haftoxid nur in größeren Mengenanteilen ($> 2,5$ Gew.-%) hinreichend wirksam, wobei die Emailhaftung schlechter als bei CoO -haltigen Emails ist. Dies wird u.a. auf das höhere Redoxpotential von NiO bzw. CuO gegenüber metallischem Eisen bzw. Eisenoxid zurückgeführt, was wiederum zu einer vorzeitigen Reduzierung dieser "edlen" Haftoxide im Email führt und damit diese Haftoxide den an der Phasengrenze Stahl/Email ablaufenden Haftreaktionen entzieht (vergl. A. Dietzel, Emaillierung, S. 119 ff.). CuO wurde daher bislang allenfalls als Zusatzkomponente zu CoO und NiO im Email verwendet, teils auch als färbender Emailbestandteil. Gut haftende Grund- und Direktemails, die CuO als alleiniges Haftoxid enthalten, sind bislang nicht bekannt geworden.

Natürlich hat es auch nicht an Versuchen gefehlt, die synergistischen Effekte, die bei der Mischung von CoO und NiO sowie anderer o.a. haftwirksamer Oxide beobachtet werden, für die Praxis auszunutzen.

Grund- und Direktemails beinhalten daher in der Regel mindestens 2, oft aber 3, 4 oder 5 haftwirksame Elementoxide, bevorzugt jedoch CoO und NiO.

Weiterhin ist bekannt, daß durch Mischung von harten (Füllgrund) bzw. weichen (Netzgrund) Emailfritten, z.T. unter Zusatz von schmelzwirksamen Stoffen bzw. Inertstoffen, die Emailhaftung positiv beeinflusst werden kann. Der primäre Zweck derartiger Mischungen besteht allerdings darin, Oberflächenspannung, Wärmeausdehnung, chemische Beständigkeit, Viskosität, Brennstabilität sowie Farbe - entsprechend dem Anforderungsprofil -gezielt beeinflussen zu können.

Aufgabe war es nun, Emailfritten zur Verfügung zu stellen, die auf gebeizten, aber auch auf ungebeizten, nicht vernickelten Stahlblechen sehr gut haften, über einen großen Temperaturbereich brennbeständig und im Falle der Direktemails zusätzlich gegen sauren und alkalischen Angriff beständig sind,

Durch Bereitstellung der erfindungsgemäßen Emailfritten konnte diese Aufgabe gelöst werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß übliche Grund-und Direktemailfritten mit folgender Zusammensetzung

SiO ₂	30 - 60 Gew.-%
ZrO ₂	0 - 15 Gew.-%
TiO ₂	0 - 10 Gew.-%
P ₂ O ₅	0 - 4 Gew.-%
B ₂ O ₃	7 - 27 Gew.-%
Al ₂ O ₃	0 - 11 Gew.-%
F	0 - 8 Gew.-%
Na ₂ O	6 - 22 Gew.-%
K ₂ O	0 - 10 Gew.-%
Li ₂ O	0 - 6 Gew.-%
BaO	0 - 20 Gew.-%
CaO	0 - 18 Gew.-%
ZnO	0 - 15 Gew.-%

und gegebenenfalls Zusätzen von bis zu 10 Gew.-% an MgO, Fe₂O₃, MnO, Cr₂O₃ und/oder MoO₃ zu einer ausgezeichneten Emailhaftung auf emaillierfähigem, bevorzugt ungebeiztem Stahl führen, wenn diese Fritten zusätzlich 0,8 bis 5 Gew.-% an CoO und 1,2 bis 6 Gew.-% an CuO enthalten, wobei das CuO : CoO-Molverhältnis zwischen 1 und 5, vorzugsweise 1,5 und 3 liegt und die Summe von CuO und CoO mindestens 2,3 Gew.-% und maximal 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Emailfritten können zusätzlich bis zu 0,5 Gew.-% NiO enthalten, Dieser Zusatz führt in Einzelfällen zu einer deutlichen Haftungsverbesserung.

Es scheint besonders wichtig zu sein, daß das CuO : CoO-Molverhältnis mindestens 1 beträgt, da ein höherer CoO- Gehalt das im Email eingeschmolzene CuO vorzeitig reduzieren könnte. Dies gilt auch für Emails, die Nickeloxid enthalten (NiO und CoO sind unedler als CuO).

Überraschenderweise zeigte sich, daß sich die erfindungsgemäßen Emails besonders für die Applikation auf ungebeizten, nicht vernickelten Stahlsubstraten eignen und handelsüblichen Grund- und Direktemails hinsichtlich der Emailhaftung, aber auch hinsichtlich der Rohstoffkosten überlegen sind. Dies gilt insbesondere für die Emaillierung auf kohlenstoffarmen Stählen (< 0,006 % C).

Die erfindungsgemäßen Emails eignen sich für den Schlickerauftrag durch Fluten, Tauchen oder Spritzen, können aber auch durch elektrophoretischen Tauchauftrag oder pulverelektrostatischen Auftrag auf das zu emailierende Blech aufgebracht werden. Bei letzterem Verfahren kann im Extremfall sogar die Entfettung bei der Blechvorbehandlung entfallen, wodurch dieses Verfahren besonders wirtschaftlich wird.

Die erfindungsgemäßen Emails können entweder im Einschichtverfahren oder - zusammen mit einem Deckemail -im Zweischicht-2-Brand- bzw. im Zweischicht-1-Brand-Verfahren (vergl. DE-A 3 117 706) aufgetragen und eingebrannt werden.

Die erfindungsgemäßen Emailfritten werden aus handelsüblichen Emailrohstoffen wie Borax (Na₂B₄O₇ • 5H₂O), Quarzmehl, Natriumpolyphosphat, Feldspat, Zirkonsand, Flußspat, Alkali- und Erdalkalicarbonaten sowie den entsprechenden Schwermetalloxiden bei 1.100 - 1.250 °C geschmolzen und über wassergekühlte Stahlwalzen abgeschreckt. Die so entstandenen Flakes werden sowohl als Emailpulver im elektrostatischen Feld als auch als wäßrige Suspension in Schlickerform durch Tauchen oder Spritzen auf Prüfbleche

von 0,5 bis 3 mm Stärke aufgebracht und können in einem Boxofen oder in einem Temperaturgradientenofen in einem Temperaturbereich zwischen 780 und 880 °C eingebrannt werden.

Die Schichtstärke der Einschichtemaillierungen betrug bei den Versuchen 0,15 bis 0,2 mm, bei den Zweischichtemaillierungen zwischen 0,25 und 0,5 mm. Die Prüfung der Emailhaftung erfolgte mit dem Kugelfallgerät gemäß DEZ-Merkblatt F 6.2 unter Verformung des Stahlblechs und visueller Beurteilung des Haftungsbildes.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

10

Beispiele 1 - 6

Aus handelsüblichen Emailrohstoffen wurden in Schamottetiegeln von 700 ml Volumen bei etwa 1.200 °C Emailfritten folgender Zusammensetzung erschmolzen (Werte in Gew.-%):

15

	Fritte Zusammen- setzung	1	2	3	4	5	6
	SiO ₂	47,5	40,0	50,9	44,5	28,2	47,8
25	ZrO ₂	-	-	-	3,1	-	-
	TiO ₂	-	-	5,5	-	-	-
	P ₂ O ₅	1,7	-	-	0,3	-	1,7
	B ₂ O ₃	14,0	17,7	15,3	15,9	11,5	14,0
30	Al ₂ O ₃	6,4	5,5	1,3	6,9	10,5	6,4
	F	2,8	2,9	3,2	1,3	6,9	2,8
	Na ₂ O	14,6	14,4	16,4	13,0	13,7	14,6
35	K ₂ O	3,0	2,1	-	3,7	-	3,0
	Li ₂ O	-	-	1,9	-	2,6	-
	BaO	2,3	10,7	-	-	15,7	2,3
40	CaO	6,4	3,5	-	6,9	8,6	6,4
	MgO	-	-	-	0,5	0,3	-
	MnO	-	0,8	1,6	0,8	-	-
	Fe ₂ O ₃	-	-	1,6	1,0	-	-
45	CoO	1,0	1,2	1,6	0,8	0,9	0,6
	NiO	-	0,2	-	-	0,3	1,2
	CuO	1,6	2,4	2,0	1,9	3,7	0,3
50	CuO/CoO	1,6	2,0	1,3	2,0	4,1	0,5
	CuO+CoO	2,6	3,6	3,6	2,7	4,6	0,9

Die Schmelzdauer betrug je nach Email zwischen 25 und 45 Minuten. Nach dem Erschmelzen wurden die Emails über Stahlwalzen abgekühlt, das Glasband zu Flakes gebrochen, zusammen mit üblichen Zuschlagstoffen vermahlen und jeweils nach einem der üblichen unten aufgeführten Verfahren auf entfettetem Emaillierblech aufgetragen. Der Einbrand erfolgte entweder in einem Gradientenofen bei Temperaturen von 780 bis 880 °C oder in Boxöfen bei 800 bis 850 °C.

Schlickerauftrag:

1.000 g Flakes der Fritte 1 bzw. 3 wurden jeweils in einer mit 3.500 g Schwermahlkugeln gefüllten Kugelmühle nach folgendem Mühlenversatz zu einem Schlicker vermahlen:

Fritte	100 Gew.-%
Quarzmehl	5 Gew.-%
Blauton	1 Gew.-%
Weißton	3,5 Gew.-%
Calciumsilikat (gefällt)	0,1 Gew.-%
Natriumnitrit	0,1 Gew.-%
Borsäure	0,2 Gew.-%
Wasser	ca. 50 Gew.-%
Mahlfeinheit	3 auf 3.600 Maschensieb
Dichte	1,67 g/cm ³

Von diesem Schlicker wurde auf Blechstreifen von 6 x 45 cm (für Gradientenofen) bzw. 10 x 10 cm (für Boxofen) durch Spritzen oder Tauchen so viel aufgebracht, daß sich nach dem Einbrennen eine Schichtstärke von 0,15 mm ergab. Nach dem Trocknen wurden die Bleche entweder 10 Minuten im Gradientenofen oder 4 Minuten im Boxofen eingebrannt. Die Haftungsprüfung mit dem Fallgerät ergab jeweils gute Haftung über den Temperaturbereich von 800 bis 880 °C (Gradientenofen) bzw. 820 bis 850 °C (Boxofen).

Elektrophoretischer Tauchauftrag (ETE):

1.000 g Flakes der Fritte 2 bzw. 3 wurden jeweils in einer mit 3.500 g Schwermahlkugeln gefüllten Kugelmühle nach folgendem Mühlenversatz zu einem Schlicker vermahlen:

Fritte	100 Gew.-%
Blauton	2,5 Gew.-%
Bentonit	0,8 Gew.-%
Relatin	0,1 Gew.-%
NaCl	0,01 Gew.-%
Wasser	ca. 50 Gew.-%
Mahlfeinheit	3 auf 16.900 Maschensieb
Dichte	1,64 g/cm ³

Der Schlicker wird durch Zugabe von Wasser bzw. Natriumaluminat-Lösung auf eine Viskosität von ca. 200 mPa·sec bzw. eine Leitfähigkeit von 3000-4000 µS eingestellt und bei einer Stromstärke/Stromspannung von 5-10 Ampere/50 Volt elektrophoretisch an entfetteten 7 x 11 cm Blechen einer Dicke von 1 mm abgeschieden, so daß nach dem Einbrennen eine Schichtstärke von 0,18 mm resultiert. Nach dem Trocknen wurden die Probebleche 3 Minuten bei 800 bzw. 820 °C im Boxofen eingebrannt. Die Haftungsprüfung mit dem Fallgerät ergab jeweils gute Haftung.

Pulverauftrag:

In einer Porzellankugelmühle wurden jeweils 100 g Emailflakes der Fritte 4 bzw. 5 und 0,4 g Methyl-Wasserstoff-Siloxan so lange vermahlen, bis der Rückstand des Pulvers auf dem 16.900 Maschensieb (Maschenweite 40 µm) weniger als 20 % betrug. Das Pulver, das einen Oberflächenwiderstand von mehr als 10¹²Ω aufwies, wurde mit einer Elektrostatisipistole unter Anlegen von 70 kV Spannung auf 6 x 45 cm Stahlbleche von 1 mm Stärke in gleichmäßiger Schicht aufgesprüht. Nach dem Aufbringen von 14 g Pulver (entsprechend 5,2 g/dm²) wurden die Stahlbleche 10 Minuten im Gradientenofen eingebrannt. Es wurden sowohl entfettete als auch nicht entfettete Bleche verwendet. Die Haftungsprüfung mit dem Fallgerät ergab

jeweils gute Haftung für beide Fritten im Temperaturbereich von 800 bis 880 °C und besonders gute Haftung auf Blechen aus entkohltem Stahl.

Fritte 6, die nicht die erfindungsgemäßen Parameter erfüllt, zeigt eine deutlich schlechtere Emailhaftung als die erfindungsgemäßen Fritten 1 - 5.

5

Ansprüche

1. Grund- und Direktemailfritten für die Emaillierung von emaillierfähigem, vorzugsweise ungebeizten Stahl mit einer Zusammensetzung aus

10

15

20

25

SiO ₂	30 - 60 Gew.-%
ZrO ₂	0 - 15 Gew.-%
TiO ₂	0 - 10 Gew.-%
P ₂ O ₅	0 - 4 Gew.-%
B ₂ O ₃	7 - 27 Gew.-%
Al ₂ O ₃	0 - 11 Gew.-%
F	0 - 8 Gew.-%
Na ₂ O	6 - 22 Gew.-%
K ₂ O	0 - 10 Gew.-%
Li ₂ O	0 - 6 Gew.-%
BaO	0 - 10 Gew.-%
CaO	0 - 18 Gew.-%
ZnO	0 - 15 Gew.-%

30

und gegebenenfalls Zusätzen von bis zu 10 Gew.-% an MgO, Fe₂O₃, MnO, Cr₂O₃ und/oder MoO₃, dadurch gekennzeichnet, daß die Fritten zusätzlich 0,8 bis 5 Gew.-% an CoO und 1,2 bis 6 Gew.-% an CuO als Haftoxide enthalten, wobei das CuO : CoO-Molverhältnis im Email zwischen 1 und 5 und die Summe von CuO und CoO mindestens 2,3 Gew.-% und maximal 10 Gew.-% beträgt.

2. Grund- und Direktemailfritten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich bis zu 0,5 Gew.-% an NiO als Haftoxid im Email enthalten sind.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 0073

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 018 559 (MOBAY CHEMICAL CORPORATION) * Seite 19, Beispiel 3; Patentanspruch 2 * - - - -	1,2	C 03 C 8/02 C 03 C 8/04
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 8, 19 Februar 1979 Columbus, Ohio, USA Seite 311; ref. no. 59948B & SU-A-627094 (BREST ENGNG.ETC.) (05-10-1978) * Zusammenfassung * - - - -	1,2	C 03 C 8/06 C 03 C 8/08
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 22, 28 November 1977 Columbus, Ohio, USA Seite 247; ref. no. 171914B & SU-A-571446 (GUBKIN,I.M.) (05-09-1977) * Zusammenfassung * - - - -	1,2	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 74, no. 12, 22 März 1971 Columbus, Ohio, USA Seite 208; ref. no. 56938G & SU-A-278983 (ZAITSEV,A.A.) (21-08-1970) * Zusammenfassung * - - - -	1	
X	US-A-4 221 824 (LEONARD) * Spalte 3, Zeile 43 - Spalte 4, Zeile 40 * - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 03 C
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		29 Januar 91	VAN BOMMEL L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			